

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

特許第3308232号
(P3308232)

(45)発行日 平成14年 7 月29日 (2002. 7. 29)

(24)登録日 平成14年 5 月17日 (2002. 5. 17)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	
C 0 1 G 51/00		C 0 1 G 51/00	A
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	C
4/58		4/58	
10/40		10/40	Z

請求項の数 2 (全 6 頁)

(21)出願番号	特願平11-136360	(73)特許権者	000003263 三菱電線工業株式会社 兵庫県尼崎市東向島西之町 8 番地
(22)出願日	平成11年 5 月17日 (1999. 5. 17)	(72)発明者	御書 至 兵庫県伊丹市池尻 4 丁目 3 番地 三菱電 線工業株式会社伊丹製作所内
(65)公開番号	特開2000-327339(P2000-327339A)	(74)代理人	100080791 弁理士 高島 一
(43)公開日	平成12年11月28日 (2000. 11. 28)		
審査請求日	平成13年 6 月28日 (2001. 6. 28)	審査官	大工原 大二
早期審査対象出願		(56)参考文献	特開 平11-60246 (J P, A) 特開 平10-149832 (J P, A) 特開 平10-27613 (J P, A)
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 L i - C o 系複合酸化物およびその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】 面指数 (1 0 4)、(1 0 5)、(0 0 9)、(1 0 7)、(1 0 8)、および (1 1 3) にお

$$\text{式: } 0.025 \leq [(A-11) / (B \cdot C)] \leq 0.04$$

を満足する粒状物である、非水電解液二次電池の正極活物質用 L i - C o 系複合酸化物を製造する方法であつて、

リチウム化合物とコバルト化合物を混合、焼成して得た L i - C o 系複合酸化物 (塊状物) を粉砕し、該粉砕後の粒状物を水洗処理して水溶性リチウム化合物系不純物の量が該不純物を L i₂ C O₃ 量に換算して 0. 0 5 重量% 以下となるようにし、ついで空気中あるいは不活性雰囲気中で 4 0 0 ~ 7 0 0 ℃ の高温下で 0. 5 ~ 5 0 時間熱処理することを特徴とする L i - C o 系複合酸化物の製造方法。

けるそれぞれの格子面間隔の合計値 A (μ m)、比表面積 B (m² / g) および平均粒径 C (μ m) が、

【請求項 2】 平均粒径が 1 0 ~ 2 5 μ m の粒状物を水洗処理し、ついで熱処理する請求項 1 記載の L i - C o 系複合酸化物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】 本発明は、 L i - C o 系複合酸化物およびその製造方法に関し、特にリチウム二次電池などの非水電解液二次電池の正極活物質として有用な L i - C o 系複合酸化物およびその製造方法に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】 現在、リチウム二次電池の正極活物質と

して、Li-Mn系複合酸化物、Li-Ni系複合酸化物、Li-Co系複合酸化物などが提案され、それらの一部は実用されるに至っている。それらのうちLi-Mn系複合酸化物やLi-Ni系複合酸化物は、MnやNiの資源が豊富であるために安価に製造できる反面、Li-Mn系複合酸化物は概して高容量の二次電池を製造し難い問題があり、一方Li-Ni系複合酸化物は、化学的に不安定であって二次電池の安全性の面で問題がある。これに対してLi-Co系複合酸化物は、Li-Ni系複合酸化物と比較して化学的に安定であるので取り扱いが容易であり、しかも高容量の二次電池を製造し得るので現在では最も多く実用に供されている。

【0003】かかる長所を有するLi-Co系複合酸化物を用いた二次電池に対して、最近、その電池特性を一層改善する要求が高まっており、そのための提案や報告もなされている。例えば特公平7-118318号公報には、 LiCoO_2 を製造するにあたり、原料たるリチウム化合物とコバルト化合物との使用比をリチウムがリッチとなるように配合し混合して加熱し、反応生成物中に含まれる未反応のリチウム化合物や副生せる炭酸リチウムを水洗除去すること、およびかくすると二次電池の放電容量が向上すること、などが開示されている。また特開平5-182667号公報には、電池の稼働中における異常な電池反応に基づく爆発事故を未然に防止する

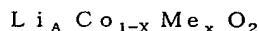
$$0.025 \leq [(A-11)/(B \cdot C)] \leq 0.04 \quad (1)$$

② 粒状物は、比表面積Bが $0.1 \sim 0.3 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、平均粒径Cが $10 \sim 25 \mu\text{m}$ である上記①記載のLi-Co系複合酸化物。

③ 粒状物は、水溶性リチウム化合物系不純物の量が該不純物を Li_2CO_3 量に換算して0.05重量%以下である上記①または②記載のLi-Co系複合酸化物。

④ 非水電解液二次電池の正極活物質用である上記①～③のいずれかに記載のLi-Co系複合酸化物。

⑤ Li-Co系複合酸化物の粒状物を水洗処理して水溶性リチウム化合物系不純物の量が該不純物を Li_2CO_3 量に換算して0.05重量%以下となるようにし、ついで空気中あるいは不活性雰囲気中で $400 \sim 700$



一般式(2)において、Aは0.05～1.5、好ましくは0.1～1.1であり、Xは0.01～0.5、特に0.02～0.2であることが好ましい。元素Meとしては、新周期率表の3～10族元素、例えばZr、V、Cr、Mo、Mn、Fe、Niなど、または13～15族元素、例えばB、Al、Ge、Pb、Sn、Sbなどである。それらの元素の二種以上でCoを置換したLi-Co系複合酸化物にあつては、二種以上の元素の合計量が上記Xの範囲内であればよい。

【0008】本発明のLi-Co系複合酸化物は、面指数(104)、(105)、(009)、(107)、

$$0.032 \leq [(A-11)/(B \cdot C)] \leq 0.038 \quad (3)$$

ために、 LiCoO_2 に炭酸リチウムを共存せしめること、およびその具体的な方法が開示されている。

【0004】ところで本発明者が行った最近の研究から、特定の結晶構造を有し、且つ特定の比表面積と粒径とを有する粒状物にて形成されたLi-Co系複合酸化物を正極活物質として用いると、リチウム二次電池の充放電サイクル特性を改善し得ることが判明した。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかして本発明は、上記の新知見を基に開発し完成したものであつて、リチウム二次電池などの非水電解液二次電池の正極活物質として有用であり、該電池の充放電サイクル特性を改善し得るLi-Co系複合酸化物およびその製造方法を提供することを課題とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記の課題は、下記のLi-Co系複合酸化物およびその製造方法により解決することができる。

① 面指数(104)、(105)、(009)、(107)、(108)、および(113)におけるそれぞれの格子面間隔の合計値A(μm)、比表面積B(m^2/g)および平均粒径C(μm)が下式(1)を満足する粒状物であることを特徴とするLi-Co系複合酸化物。

℃の高温度下で0.5～50時間熱処理することを特徴とする上記①、③、④のいずれかに記載のLi-Co系複合酸化物の製造方法。

⑥ 平均粒径Cが $10 \sim 25 \mu\text{m}$ の粒状物を水洗処理し、ついで熱処理する上記⑤記載のLi-Co系複合酸化物の製造方法。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明のLi-Co系複合酸化物は、化学構造的には、 LiCoO_2 またはそのCoの一部を一種または二種以上の他の元素で置換したもの、例えば下記的一般式(2)にて示されるものであつてもよい。

(2)

(108)、および(113)におけるそれぞれの格子面間隔(d値)の合計値A(μm)、比表面積B(m^2/g)および平均粒径C(μm)が式(1)を満足する粒状物にて形成されている。同式における $[(A-11)/(B \cdot C)]$ の値が0.025未満あるいは0.04より大である粒状物を正極活物質として用いた場合には、ともにリチウム二次電池の充放電サイクル特性に良好な改良がみられず、しかして本発明においては下式(3)を満足する粒状物にて形成されてなるLi-Co系複合酸化物が特に好ましい。

【0009】式(1)を満足する限り、本発明のLi-C系複合酸化物は、リチウム二次電池の充放電サイクル特性の観点からは、d値の合計値、比表面積、平均粒径の各大きさについては特に制限はない。但し、d値の合計値が過少である場合には結晶中での圧縮歪みが大きく、一方それが過大である場合には結晶中での引張り歪みが大きく、しかしていずれの場合とも電池の充放電サイクル特性を低下せしめる傾向にあるので好ましくない。よって該合計値は、11.10~11.15程度、特に11.11~11.14程度が好ましい。また平均粒径が過少なLi-C系複合酸化物は、反応性に富んでいて概して異常な電池反応を惹起し易く、一方それが過大なLi-C系複合酸化物は、電気抵抗が大きくこのためにリチウム二次電池の単位容積当たりのエネルギー密度の低減に繋がるので、平均粒径は10~25 μ m程度、特に15~20 μ m程度が好ましい。Li-C系複合酸化物の比表面積の好ましい範囲は、リチウム二次電池の充放電サイクル特性の観点から0.1~0.3 m²/g程度、特に0.15~0.25 m²/g程度である。

【0010】本発明において、Li-C系複合酸化物の粒状物のd値の合計値、比表面積、および平均粒径は、それぞれつぎに示す方法により測定することができる。

〔d値の合計値の測定〕対陰極が銅のX線回折装置を用い、発散スリット0.5 deg.、散乱スリット0.5

$$\text{平均粒径}(\mu\text{m}) = (\sum ND^3 / \sum N)^{1/3}$$

【0011】つぎに、本発明のLi-C系複合酸化物の粒状物の製造方法について説明する。一般的にLi-C系複合酸化物の粒状物は、出発原料としてリチウムやコバルトの酸化物、水酸化物、ハロゲン化物、硝酸塩、しゅう酸塩、炭酸塩などを用い、かかるリチウム化合物とコバルト化合物との混合物を、あるいは式(2)で示すようなCの一部が他の元素で置換されたLi-C系複合酸化物を製造する場合には上記の混合物に置換元素の化合物を少量配合した混合物を周知の方法にて反応せしめ、例えば該混合物を大気中で1000℃前後で1~50時間加熱焼成せしめ、かくして製造したLi-C系複合酸化物の塊状物を粉砕し、必要に応じて分級して式(1)を満たすd値の合計値、比表面積、および平均粒径を有する粒状物を選択採取して得ることができる。就中、後記する理由にて、水洗処理などにより水溶性リチウム化合物系不純物の量を後記の式(5)にてLi₂CO₃量に換算した値で0.05重量%以下となるものが好ましい。なお以下においても水溶性リチウム化合物系不純物の量は、式(5)によるLi₂CO₃換算量を意味するものとする。また本発明のLi-C系複合酸化物の粒状物は、上記の塊状物を粉砕して得たものなどのLi-C系複合酸化物の粒状物、就中、平均粒径10 μ m~25 μ mの粒状物を後記する水洗処

deg.、受光スリット0.15mm、ステップ幅0.006 deg.、計測時間0.5秒のステップスキャンの条件および方法にて面指数(104)、(105)、(009)、(107)、(108)、および(113)のそれぞれのd値を測定し、それらd値の合計値(μ m)を算出する。

〔比表面積の測定方法〕「粉体の材料化学」〔荒井康夫著、初版第9刷、培風館(東京)発行、1995年〕の第178頁~第184頁に記載された吸着法のうち、窒素を吸着体とする気相吸着法(一点法)による。

〔平均粒径の測定方法〕Li-C系複合酸化物の粒状物を水あるいはエタノールなどの有機液体に投入し、35~40kHz程度の超音波を付与した状態にて約2分間分散処理して得た分散液を用い、且つその場合の粒状物の量は該分散液のレーザー透過率(入射光量に対する出力光量の比)が70~95%となる量とし、ついで該分散液に就いて、マイクロトラック粒度分析計にかけてレーザー光の散乱により個々の粒状物の粒径(D₁、D₂、D₃・・・)、および各粒径毎の存在個数(N₁、N₂、N₃・・・)を計測する(個々の粒状物の粒径(D)は、マイクロトラック粒度分析計によれば種々の形状の粒状物毎に球相当径が自動的に測定される。)。しかして平均粒径(μ m)は、視野内に存在する個々の粒子の個数(N)と各粒径(D)とから下式(4)にて算出される。

$$(4)$$

理し、必要に応じて乾燥した後、大気中、あるいは窒素、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気中で400~700℃で0.5~50時間特に1~20時間程度、好ましくは500~700℃で0.5~50時間特に1~20時間程度、熱処理することによっても製造することができる。なお熱処理を行う雰囲気中に炭酸ガスが存在すると炭酸リチウムが生じて不純物の含有量の増大に繋がるので、雰囲気中の炭酸ガス分圧は、10mmHg以下とすることが好ましい。

【0012】一般的に、リチウム化合物とコバルト化合物との混合比率は、リチウム化合物がコバルト化合物と比較して気化による逸散性が高いことなどの理由から、通常リチウムリッチとなるようにする。この結果、加熱焼成して得たLi-C系複合酸化物は、酸化リチウム、水酸化リチウム、炭酸リチウムなどのリチウム化合物系不純物を含有している場合が多い。

【0013】本発明において、かかるリチウム化合物系不純物、就中、水酸化リチウム、炭酸リチウムなどの水溶性リチウム化合物系不純物を水洗処理により粒状物中の量が0.05重量%以下となるように除去すると、一層好ましくは、かく水溶性不純物が除去された水洗処理物を上記の条件にて熱処理すると、式(1)あるいは式(3)を満たす粒状物の製造収率が向上し、しかもリ

チウム二次電池の充放電サイクル特性が向上する効果も大きくなる。さらに集電体がアルミニウム製である場合、水溶性リチウム化合物系不純物は該集電体を腐食して二次電池の充放電サイクル特性を低下する問題もあるので、水溶性リチウム化合物系不純物の低減はこの面からも好ましい。この水洗処理は、蒸留水やイオン交換水を洗浄水として用い、必要に応じて処理の際に機械的攪拌や超音波を付与する通常の方法により行うことができる。なお水洗処理された粒状物中に残存するリチウム化

$$D = L \times (Li_2CO_3 \text{ の分子量} : 73.89) / 2 = 36.95L \quad (5)$$

【0014】本発明者の研究によれば、Li-C系複合酸化物の粒状物は、上記の水洗処理や熱処理により、特に水洗処理と熱処理とにより、概してその平均粒径は然程あるいは実質的に変化しないがd値の合計値と比表面積が変化して、その結果、式(1)や式(3)を満たす粒状物を得易くなる。

【0015】本発明のLi-C系複合酸化物は、リチウム二次電池などの非水電解液電池の正極活物質として用いることができ、例えばリチウム二次電池用として周知の他の材料や部材と共に用いてリチウム二次電池の製造に供することができる。その主な材料あるいは部材を以下に例示する。

【0016】Li-C系複合酸化物の結着剤としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオリド、ポリエチレン、エチレン-プロピレン-ジエン系ポリマーなどが例示され、導電剤としては、例えば繊維状黒鉛、鱗片状黒鉛、球状黒鉛などの天然や人造の黒鉛類や導電性カーボンブラックなどが例示される。結着剤の使用量は、Li-C系複合酸化物100重量部あたり1~10重量部程度、特に2~5重量部程度であり、導電剤の使用量はLi-C系複合酸化物100重量部あたり3~15重量部程度、特に4~10重量部程度である。正極集電体としては、アルミニウム、アルミニウム合金、チタンなどの導電性金属の、厚さ10~100 μ m程度、特に15~50 μ m程度の箔や穴あき箔、厚さ25~300 μ m程度、特に30~150 μ m程度のエキスパンドメタルなどが好ましい。

【0017】負極活物質として好ましい例を挙げると、各種の天然黒鉛や人造黒鉛、例えば繊維状黒鉛、鱗片状黒鉛、球状黒鉛などの黒鉛類であり、その結着剤としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオリド、ポリエチレン、エチレン-プロピレン-ジエン系ポリマーなどである。負極活物質の使用量は、負極活物質と結着剤との合計量100重量部あたり80~96重量部程度である。負極集電体としては、銅、ニッケル、銀、SUSなどの導電性金属の、厚さ5~100 μ m程度、特に8~50 μ m程度の箔や穴あき箔、厚さ20~300 μ m程度、特に25~100 μ m程度のエキスパンドメタルなどが好ましい。

合物系不純物量(Li₂CO₃換算量)Dは、つぎの方法および算出式(5)にて定量することができる。

【水溶性リチウム化合物系不純物Dの定量方法】Li-C系複合酸化物の粒状物の約10gを純水100ml中に懸濁させ、10分間攪拌した後に濾別し、その濾液について0.1Nの塩酸にて滴定し、該塩酸の滴下量からLiイオン濃度L(モル/リットル)を算出し、水溶性リチウム化合物系不純物D(重量%)を下式(5)にて算出する。

【0018】電解液としては、塩類を有機溶媒に溶解させたものが例示される。該塩類としては、LiClO₄、LiBF₄、LiPF₆、LiAsF₆、LiAlCl₄、Li(CF₃SO₂)₂Nなどが例示され、それらの一種または二種以上の混合物が使用される。

【0019】有機溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジメチルスルホキシド、スルホラン、 γ -ブチロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、N,N-ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジエチルエーテルなどが例示され、それらの一種または二種以上の混合物が使用される。また電解液中における上記塩類の濃度は、0.1~3モル/リットル程度が適当である。

【0020】

【実施例】以下、実施例により本発明を一層詳細に説明するとともに、比較例をも挙げて本発明の顕著な効果を示す。

【0021】実施例1~3、比較例1~5

Co₃O₄とLi₂CO₃とを用い、Co₃O₄100重量部あたりLi₂CO₃を42重量部混合し、その均一混合物を約980℃で約10時間焼成し、焼成により得た塊状のLiCoO₂を粉砕分級し、イオン交換水を用いて超音波洗浄し、ついで大気中で熱処理して、表1に示す実施例1~3、比較例1~5の各LiCoO₂粒状物を得た。なお比較例1~2の各LiCoO₂粒状物については上記の水洗処理と熱処理とを施していない。

【0022】実施例および比較例の各LiCoO₂粒状物について、超音波洗浄後における水溶性リチウム化合物系不純物の残存量、熱処理条件(温度および時間)、熱処理後のLiCoO₂粒状物のd値の合計値A、比表面積B、平均粒径C、および[(A-11)/(B-C)]の値をそれぞれ表1に示す。なお水洗および熱処理を施していない比較例1~2の各LiCoO₂粒状物の各特性は、それらの処理を施されていない状態での値を示す。

【0023】

【表1】

	不純物 残存量 wt%	熱処理条件		d 値の合 計値 A (μm)	比表面 積 B m^2/g	平均粒 径 C (μm)	(A-11) /(BC)	放電容 量維持 率 %
		温度 $^{\circ}\text{C}$	時間 hr					
実施例 1	0.0146	500	12	11.1245	0.188	19.5	0.034	93.2
実施例 2	0.0101	500	12	11.1368	0.222	18.7	0.033	92.6
実施例 3	0.0216	500	12	11.1331	0.194	9.2	0.036	94.0
比較例 1	0.1003	-	-	11.1380	0.178	18.2	0.043	83.2
比較例 2	0.1091	-	-	11.1387	0.160	18.3	0.047	81.0
比較例 3	0.0150	400	12	11.1465	0.189	18.1	0.043	79.2
比較例 4	0.0232	900	12	11.1260	0.118	18.4	0.058	74.2
比較例 5	0.0241	850	12	11.1230	0.121	18.2	0.056	75.1

【0024】実施例1～3および比較例1～5の各 LiCoO_2 の粒状物を用い、その90重量部、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン7重量部、導電剤としてのアセチレンブラック3重量部、およびN-メチル2ピロリドン70重量部とを混合してスラリーとした。このスラリーを、集電体としての厚さ20 μm のアルミニウム箔の両面上に塗布し乾燥し、ついで圧延処理してアルミニウム箔の片面あたり20 mg/cm^2 の正極活物質組成物を有する正極体を作製した。一方、鱗片状黒鉛90重量部、ポリフッ化ビニリデン10重量部、およびN-メチル2ピロリドン200重量部とを混合してスラリーとした。このスラリーを、集電体としての厚さ14 μm の銅箔の両面に塗布し乾燥し、ついで圧延処理して銅箔の片面あたり10.4 mg/cm^2 の負極活物質組成物を有する負極体を作製した。つぎに、正極体と負極体とを多孔質ポリエチレンセパレータを介して捲巻して高さ65mm、外径18mmの円筒缶型のリチウム二次電池（放電容量：1300mAh）を製造した。電解液としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、およびジエチルカーボネートの混合溶媒（混合体積比率は3：2：5）1リットルあたり1モルの LiPF_6 を溶解してなる溶液を使用し、これを上記正極体と負極体との間に含浸した。

【0025】ついで各リチウム二次電池につき、つぎの充放電サイクル試験方法にしたがって充放電サイクル特性の試験を行い、100サイクル目の放電容量維持率（%）を測定して表1にその結果を示した。

【充放電サイクル試験方法】正極体の面積1 cm^2 あたり2.6mAの定電流および4.2Vの定電圧下で2.5時間の充電、充電後1時間休止、正極体の面積1 cm^2 あたり1.3mAの定電流のもとで端子電圧が3Vとなる時点まで放電、および放電後1時間の休止、の4工程を1サイクルとして室温（20 $^{\circ}\text{C}$ ）下で100回繰り返し、各サイクルにおける放電電流値と放電時間から放電容量（mA・h）を算出する。初回の放電容量に対する各サイクル目の放電容量の割合を放電容量維持率（%）とする。

【0026】表1から、 $\{ (A-11) / (BC) \}$ の値が前記した式（1）の範囲外にある比較例1～5の各 LiCoO_2 粒状物を正極活物質として用いたリチウム二次電池は、100サイクル目における放電容量維持率が85%以下であるのに対して、 $\{ (A-11) / (BC) \}$ の値が式（1）を満たす実施例1～3の LiCoO_2 粒状物を正極活物質として用いたリチウム二次電池は、100サイクル目においても90%以上の高放電容量維持率を有し、しかして優れた充放電サイクル特性を有することが判る。

【0027】

【発明の効果】本発明の Li-CO 系複合酸化物は、正極活物質として有用であり、とりわけ充放電サイクル特性に優れた、しかして各種の電気機器用、就中、携帯用品用などの長寿命リチウム二次電池の製造に好適である。

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int. Cl.⁷, DB名)

C01G 51/00

H01M 4/02

H01M 4/58

H01M 10/40

CA (STN)

JP Patent No. 3308232

[Claim 1]

A method of preparing a Li-Co composite oxide for a positive electrode active material in a non-aqueous electrolyte secondary cell, said composite oxide being a granulated substance in which the sum A (μm) of the respective spacing between planes on plane indices (104), (105), (009), (107), (108) and (113), the specific surface area B (m^2/g) and the average particle diameter C (μm) satisfy the formula:

$$0.025 \leq \{(A-11) / (B \cdot C)\} \leq 0.04,$$

said method comprising the steps of:

grinding a Li-Co composite oxide (an agglomerated substance) obtained by mixing and baking lithium compounds and cobalt compounds;

rinsing thus-grinded granulated substance such that the amount of water-soluble lithium compound impurities is 0.05 wt% or less by reducing said impurities to an amount of Li_2CO_3 ; and

heat-treating the rinsed substance at a temperature from 400°C to 700°C for 0.5 to 50 hours in air or an inert atmosphere.

[Claim 2]

A method of preparing a Li-Co composite oxide set forth in claim 1, wherein the granulated substance having an average particle diameter in the range from 10 to $25 \mu\text{m}$ are rinsed and then heat-treated.

THIS PAGE BLANK (USP 14)